

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-118758

(43)Date of publication of application : 06.05.1997

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B29C 41/12
// C08G 69/32
B29K 77:00
B29L 7:00
C08L 77:10

(21)Application number : 08-206039

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.08.1996

(72)Inventor : MURAOKA SHIGEMITSU
KASATANI HIDEO

(54) AROMATIC POLYAMIDE FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film made of a para-oriented aromatic polyamide film, being very thin and having a small unevenness of thickness, high transparency and excellent flatness and to provide a process for producing the same.

SOLUTION: This aromatic polyamide film substantially made of a para-oriented aromatic polyamide of a logarithmic viscosity of 3.5 or above, having a thickness of 8 μ m or below and an unevenness of thickness of 10% or below (except 5% or below) is provided. An optically anisotropic dope substantially consisting of a para-oriented aromatic polyamide having a logarithmic viscosity of 3.5 or above and sulfuric acid is cast from a die over the surface of moving support while it is kept optically anisotropic, and the cast dope converted into an optically isotropic one by moisture absorption and/or heating and then coagulated. The dope is brought into contact with the surface of the support lower than the die by 30mm or below (except 8mm or below), and the dope is converted into an optically isotropic one and coagulated in a coagulation bath at 5° C or below, and the film is washed and dried at 320° C or above while the film is kept in a state of restricted shrinkage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.08.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2912877

[Date of registration] 09.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-118758

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F G		C 0 8 J 5/18	C F G
B 2 9 C 41/12		7310-4F	B 2 9 C 41/12	
// C 0 8 G 69/32	N S T		C 0 8 G 69/32	N S T
B 2 9 K 77:00				
B 2 9 L 7:00				

審査請求 有 発明の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-206039
(62) 分割の表示 特願昭62-88156の分割
(22) 出願日 昭和62年(1987)4月10日

(71) 出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72) 発明者 村岡 重光
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内
(72) 発明者 笠谷 秀雄
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 川北 武長

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリアミドフィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 パラ配向性芳香族ポリアミドを用いて、極薄で厚み斑の少ない透明度の高い平面性に優れたフィルムおよびその製法を提供する。

【解決手段】 対数粘度が3.5以上の実質的にパラ配向性芳香族ポリアミドよりなるフィルムであって、8 μ m以下の厚みを持ち、かつフィルムの厚み斑が10%以下(但し5%以下を除く)である芳香族ポリアミドフィルム、および対数粘度が3.5以上のパラ配向性芳香族ポリアミドと95重量%以上の硫酸とから実質的になる光学異方性ドーブを、光学異方性を保ったままダイから移動する支持面上に流延し、吸湿または／および加熱により該ドーブを光学等方性に転化したのち凝固させるフィルムの製造方法において、前記ドーブをダイから30mm以下(但し8mm以下を除く)の距離で前記支持面上に接触させたのち光学等方性に転化し、次いで5℃以下の凝固液中で凝固させ、洗浄したのち、フィルムの収縮を制限した状態で320℃以上の温度で乾燥することを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対数粘度が 3.5 以上の実質的にパラ配向性芳香族ポリアミドよりなるフィルムであって、8 μ m 以下の厚みを持ち、かつフィルムの厚み斑が 10% 以下（但し 5% 以下を除く）であることを特徴とする芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項 2】 対数粘度が 3.5 以上のパラ配向性芳香族ポリアミドと 95 重量% 以上の硫酸とから実質的になる光学異方性ドープを、光学異方性を保ったままダイから移動する支持面上に流延し、吸湿または／および加熱により該ドープを光学等方性に転化したのち凝固させるフィルムの製造方法において、前記ドープをダイから 30mm 以下（但し 8mm 以下を除く）の距離で前記支持面上に接触させたのち光学等方性に転化し、次いで 5℃ 以下の凝固液中で凝固させ、洗浄したのち、フィルムの収縮を制限した状態で 320℃ 以上の温度で乾燥することを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、パラ配向性芳香族ポリアミドからなるフィルムおよびその製造方法に関し、さらに詳しくはフィルムの長尺方向（MD 方向と称する）および幅方向（TD 方向と称する）ともに優れた機械特性を示す、厚み斑の少ない、透明性の高い薄手のパラ配向性芳香族ポリアミドフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 パラ配向性芳香族ポリアミドの代表であるポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）（以下、PPTA と称する）は、特に優れた結晶性および高い融点を有し、また剛直な分子構造のゆえに、耐熱性で高い機械的強度を有しており、近年特に注目されている高分子素材である。また、その光学異方性の示す濃厚溶液から紡糸された繊維は高い強度およびモジュラスを示すことが報告され、既に工業的に実施されるに到っているが、フィルムへの応用例の提案は少なく、実用化例もいまだ知られていない。

【0003】 PPTA の有する問題点としては、その有用な高分子量のポリマーは有機溶媒に難溶であり、濃硫酸等の無機の強酸が溶媒として用いられねばならないということが挙げられ、これを回避するために、例えば特公昭 56-45421 号公報では、直線配位性芳香族ポリアミドの芳香族にハロゲン基を導入したものと、PPTA 以外の芳香族に置換基を持たない芳香族ポリアミドを共重合することにより有機溶媒に可溶とし、それからフィルムを得ようとする試みがなされている。しかし、これはモノマが高価なためコストが高くなる上に、折角の直線配位性芳香族ポリアミドの耐熱性や結晶性を損なう欠点がある。

【0004】 一方、特公昭 59-14567 号公報には

光学異方性を有する芳香族ポリアミド溶液をスリットから短い空気層を介して凝固浴中に押出す方法が開示されているが、この方法では MD 方向の機械的強度のみ強く、それと直交する TD 方向の機械的強度は極端に弱く、避け易いものしか得られなかった。このように単に芳香族ポリアミドの光学異方性ドープを押出し、そのまま凝固させただけでは吐出方向に過度に配向するためにフィブリル化し易く、TD 方向に弱いものになってしまうため、これを改良しようとするフィルム製造方法が種々検討された。

【0005】 例えば特公昭 57-35088 号公報には、光学異方性を有する芳香族ポリアミド溶液をリングダイから押出し、インフレーション法を用いてドープの状態では 2 軸方向に同時流延させた後、湿式凝固させることにより等方性のフィルムが得られるとしている。しかし、この方法では均一な厚みの透明フィルムを得るのは難しく、機械的強度、特に引裂き強度が低いという欠点がある。

【0006】 また、特公昭 59-5407 号公報、特開昭 54-132674 号公報では、直線配位性芳香族ポリアミドの光学異方性または光学等方性のドープを、ダイ中で押出し方向と直角の方向に機械的に剪断力を与えることにより、押出し時に押出し方向とその直角方向の 2 軸方向に配向させる提案をしているが、ダイの構造が複雑で工業的实施上の難点がある。また、配向を剪断力で行う方法では高い引裂き強さのフィルムを得るのは難しい。

【0007】 さらに、J. Appl. Polym. Sci. vol. 27, No. 8, P. 2965~2986 (1982) には、PPTA の光学異方性ドープをリングダイより油塗布した円錐状のマンドレル上に押出すことにより、2 軸配向したフィルムを得ることが提案されているが、このフィルムは機械的強度が等方的であるものの低く、ドラフトをかけた場合、MD 方向の機械的強度は高いが、TD 方向のそれは著しく低いという欠点があるばかりでなく、リングダイを用いる方法はフィルム厚みの斑を小さくするのが難しい。

【0008】 特公昭 57-17886 号公報には、直線配位性芳香族ポリアミドの光学異方性ドープを凝固直前に光学等方性となるまで加熱した後、凝固させることによって、透明で機械的物性が等方的であるフィルムを得ることが記載されている。この方法は従来の光学異方性ドープの活用により高性能を得んとする大方の概念に逆らった独創的なものであり、これにより光学異方性ドープの極端な 1 軸配向性の緩和と同時に、光学異方性ドープの液晶ドメイン構造がドープを押出した後も残り、そのまま凝固して不透明なフィルムになってしまうことを回避することに成功している。しかし、極薄にしてかつ厚み斑の少ない透明フィルムについては具体的には開示されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、パラ配向性芳香族ポリアミドを用いて、極薄で厚み斑の少ない透明度の高い平面性に優れたフィルムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的に沿ったパラ配向性芳香族ポリアミドフィルムを得るべく鋭意研究を重ねた結果、次の知見を得た。すなわち、特公昭57-17886号公報に開示された技術、すなわちPPTAの光学異方性ドープを作成し、次いでこれを光学等方化して凝固し、透明性のある機械的性能に優れたパラ配向性芳香族ポリアミドフィルムを製造する方法において、前記ドープがダイを離れた後、なるべく短い距離で支持面に接着させた後、光学等方化して特定の条件で凝固、洗浄した後、乾燥工程において起こる収縮を制限して行うことにより、極薄で厚み斑の少ない新規なフィルムが、きわめて高い透明性と平面性をもって得られることを見出し、さらに研究の結果、本発明を完成した。

【0011】上記目的を達成するため本願で特許請求される発明は以下のとおりである。

(1) 対数粘度が3.5以上の実質的にパラ配向性芳香族ポリアミドよりなるフィルムであって、8 μ m以下の厚みを持ち、かつフィルムの厚み斑が10%以下(但し5%以下を除く)であることを特徴とする芳香族ポリアミドフィルム。

【0012】(2) 対数粘度が3.5以上のパラ配向性芳香族ポリアミドと95重量%以上の硫酸とから実質的になる光学異方性ドープを、光学異方性を保ったままダイから移動する支持面上に流延し、吸湿または／および加熱により該ドープを光学等方性に転化したのち凝固させるフィルムの製造方法において、前記ドープをダイから30mm以下(但し8mm以下を除く)の距離で前記支持面上に接触させたのち光学等方性に転化し、次いで5℃以下の凝固液中で凝固させ、洗浄したのち、フィルムの収縮を制限した状態で320℃以上の温度で乾燥することを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

【0013】本発明に用いられるパラ配向性芳香族ポリアミドであるその代表的ポリマーとしてのPPTAは実質的に

【0014】

【化1】



【0015】で表わされるポリマーであり、従来公知のパラフェニレンジアミンとテレフタロイルクロライドから、低温溶液重合法により製造するのが好都合である。本発明のポリマーの重合度は、あまり低いと機械的性質の良好なフィルムが得られなくなるため3.5以上、好

ましくは4.5以上の対数粘度 η_{inh} (硫酸100mlにポリマー0.3gを溶解して30℃で測定した値)を与える重合度のものが選ばれる。ポリマーの重合度の上限については工業的に製造可能なものであれば制限はない。

【0016】本発明のフィルムは、以下に述べる要件を満たして初めて目的を達せられるものである。まず第1に、本発明のフィルムとしてその厚みが8 μ m以下のものが選ばれる。8 μ mを超える厚みを持つフィルムは、例えばコンデンサフィルムとして使ったとき、薄い厚みのフィルムと同じ容量のコンデンサを作るためには、一般に厚みの2乗に比例して電極面積を大きくする必要があるため、フィルムコンデンサの特徴である小型、軽量でかつ静電容量大きいものが得られなくなる。フィルムの厚みの下限は特にないが、あまり薄いフィルムではハンドリング(取扱い)が難しくなる。

【0017】本発明のフィルムを例えばコンデンサに用いる場合は、5 μ m以下の厚みがより好ましい。本発明のフィルムは、第2にその厚み斑が10%以下であることが必要である。この要件は、前述のごとく例えばコンデンサフィルムの場合、同一の静電容量のコンデンサを作るためには不可欠である。フィルムの厚み斑が大きいものをコンデンサにした場合、歩どまりが多く生産性が悪くなるばかりでなく、コンデンサ中で空間が発生するため、交流電極印加によりフィルムの振動が発生し、周波数に対応する音が発生することがある。

【0018】本発明にいう厚みおよび厚み斑は、例えば静電容量式接触厚さ計(小野測器社製タイプCLE-230型)を用いて、当該フィルムから任意に選んだ10点の測定点における厚みの平均値と、(最大値-最小値)/平均値 $\times 100$ で定義される。本発明のフィルムは、高い透明性と平滑な平面性を有する。また、本発明のフィルムは、好ましくは実質的にボイドを含まない。

【0019】さらに、本発明のフィルムは、通常その密度が1370 \sim 1420g/cm³の範囲にある。この密度の値は四塩化炭素-トルエンを使用した密度勾配管法により30℃で測定されたものである。この密度の範囲は、公知のPPTA繊維のそれが1.43g/cm²から1.46g/cm²の範囲にあるのに較べてかなり小さい値である。該密度が1370g/cm²未満になると機械的物性が低下し、1420g/cm²を超えると面配向性に従って機械的性質の等方性の損なわれたフィルムとなる。いずれにしてもこのように密度が小さいことから、軽くて高強度のフィルムが得られることになる。

【0020】本発明のフィルムは、以下に述べるX線回折による結晶配向角で定義される面配向性を有することが好ましい。すなわち、フィルム表面に直角に入射したX線による2 $\theta \approx 23^\circ$ のピークに関する結晶配向角が30°以上であり、フィルム表面に並行に入射したX線による2 $\theta \approx 18^\circ$ のピークに関する結晶配向角が60

°以下であるのが好ましい。

【0021】X線の入射は、フィルム表面に直角に入射する場合（以下、TV方向と称する）と、表面に並行に入射する場合（以下、SV方向と称する）とに分けられるが、本発明のフィルムはTV方向からのX線により $2\theta \approx 23^\circ$ に大きな回折ピークを持つが、この $2\theta \approx 23^\circ$ における結晶配向角が 30° 以上であるのが好ましい。さらに 60° 以上であるのがより好ましい。さらにSV方向からの入射により $2\theta \approx 18^\circ$ の大きな回折ピークが赤道線上にあらわれるが、この $2\theta \approx 18^\circ$ における結晶配向角が 60° 以下であるのが好ましい。これらの両方の結晶配向角が満たされたとき、本発明のフィルムがいわゆる面配向の構造を持つということがいえ、フィルムの引取り方向およびそれと直角な方向の双方ともに高い機械的性質（例えば強度、伸度、ヤング率）を有し、また大きい引裂き強度を有する上で非常に好ましい。そしてこの点において、特公昭55-14170号公報に開示されたフィルムと明確に区別できる。

【0022】結晶配向角の測定方法としては公知の方法が採用でき、例えば次のような方法によって行われる。所定の 2θ の角度に計数管を置き、フィルムを 180° 回転することにより回折強度曲線を得る。なお、TVにおいては最高強度を中心とし、前後 90° 間を回転させる。この曲線の最高強度の、最低強度点間に引いたベースラインに対する半分の強度を示す点に対応する、回折写真における円弧長を度で表わした値（すなわち、最高強度のベースラインに対する50%の点に対する角度）を測定し、それを試料の結晶配向角とする。測定に際し、フィルムは必要により何枚か重ねて回折強度をはかることができる。

【0023】このような薄手で、かつ厚み斑の少ないフィルムは、下記の方法に従って製造することができる。なお、フィルムの斑の少ないことについては、後述するように乾燥時の収縮を制限して行うことも関連している。本発明の方法においては、まずPPTAの光学異方性ドープを調整する必要がある。

【0024】本発明のPPTAフィルムの成型に用いるドープを調整するのに適した溶媒は、95重量%以上の濃度の硫酸である。95%未満の硫酸では溶解が困難であったり、溶解後のドープが異常に高粘度になる。本発明のドープにはクロル硫酸、フルオロ硫酸、五酸化リン、トリハロゲン化酢酸などが少し混入されていてもよい。硫酸は100重量%以上のものも可能であるが、ポリマーの安定性や溶解性などの点から98~100重量%濃度が好ましく用いられる。

【0025】本発明に用いられるドープ中のポリマー濃度は、常温（約 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ ）またはそれ以上の温度で光学等方性を示す濃度以上が好ましく、具体的には約10重量%以上が好適である。常温またはそれ以上の温度で光学異方性を示さないポリマー濃度では、成型された

PPTAフィルムが好ましい機械的性質を持たなくなることが多い。ドープのポリマー濃度の上限は特に限定されるものではないが、通常は20重量%以下、特に高い η_{inh} のPPTAに対しては18重量%以下が好ましく用いられ、さらに好ましくは16重量%以下である。

【0026】本発明のドープには普通の添加剤、例えば増量剤、除光沢剤、紫外線安定化剤、熱安定化剤、抗酸化剤、顔料、溶解助剤などを混入してもよい。ドープが光学異方性か光学等方性であるかは公知の方法、例えば特公昭50-8474号公報記載の方法で調べることができるが、その臨界点は溶媒の種類、温度、ポリマー濃度、ポリマーの重合度、非溶媒の含有量等に依存するので、これらの関係をあらかじめ調べることによって光学異方性ドープを作り、光学等方性ドープとなる条件に変えることにより、光学異方性から光学等方性に変えることができる。

【0027】本発明に用いられるドープは、成型・凝固に先立って可能な限り不溶性のゴミ、異物等を濾過等によって取除いておくこと、および溶解中に発生または巻込まれる空気等の基体を取除いておくことが好ましい。脱気は一旦ドープを調整した後に行うこともできるし、調整のための原料の仕込み段階から一貫して真空（減圧）下に行うことによって達成し得る。ドープの調整は連続または回分で行うことができる。

【0028】このようにして調整されたドープは、光学異方性を保ったままダイ、例えばスリットダイから移動している支持面上に流延されるが、本発明においてはダイより出たフィルム状のドープが支持面上に接するまでの距離が重要であり、10mm以下でなければならない。

この距離が大きすぎると、理由は明らかではないが、粒状物が発生し厚み斑となるばかりでなく、破れ等が発生する。この現象は、特にフィルムを薄くする場合に顕著にあらわれることから、10%以下の厚み斑の極めて少ない薄いフィルムを得るには不可欠な要件である。なお、ダイより出たフィルム状のドープが支持面上に接するまでの距離は、可能な限り短くしたほうがよい。

【0029】本発明において、流延およびそれに続く光学等方性への転化、凝固、洗浄、延伸、乾燥などの工程は好ましくは連続的に行われるが、もし必要ならばこれらの全部または一部を断続的に、つまり回分式に行ってもよい。本発明の機械的性質に優れた透明フィルムを得るには、ドープを支持面上に流延した後、凝固に先立ってドープを光学異方性から光学等方性に転化する必要がある。

【0030】光学異方性から光学等方性にするには、具体的には支持面上に流延した光学異方性ドープを凝固に先立ち、吸湿させてドープを形成する溶剤の濃度を下げ、溶剤の溶解能力およびポリマー濃度の変化により光学等方性域に転移させるか、または加熱することによりドープを昇温し、ドープの相を光学等方性に転移させる

か、または吸湿と加熱とを同時または逐次的に併用することにより達成できる。これらのうち、特に吸湿を利用する方法は、加熱を併用する方法も含めて光学異方性の光学等方化が効率よく、かつ PPTA の分解を引起こすことなく行われるので有用である。

【0031】ドープを吸湿させるには、通常の温度および湿度の空気でもよいが、好ましくは加湿または加温加湿された空気を用いる。加湿空気は飽和蒸気圧をこえて霧状の水分を含んでいてもよく、いわゆる水蒸気であってもよい。ただし、約 45°C 以下の飽和水蒸気は大きい粒状の凝縮水を含むことが多いので好ましくない場合がある。通常、常温～約 180°C、好ましくは 50～150°C の加湿空気によって行われる。

【0032】加熱による方法の場合、加熱の手段は特に限定されず、上記のごとき加湿された空気を流延ドープに当てる方法、赤外線ランプを照射する方法、誘電加熱による方法などが挙げられる。支持面上で光学等方化された流延ドープは、次に凝固液と接触して凝固を受ける。本発明において、ドープの凝固液として使用できるのは、例えば水約 70 重量%以下の希硫酸、約 20 重量%以下の水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水、約 10 重量%以下の硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム水溶液および塩化カルシウム水溶液などである。

【0033】本発明において、凝固液の温度は 5°C 以下が好適である。一般に凝固液濃度を低くしたほうがフィルムが包含されるボイドが少なくなる傾向が見出された。凝固されたフィルムはそのまでは酸が含まれているため、加熱による機械的物性の低下の少ないフィルムを製造するには酸分の洗浄、除去をできるだけ行う必要がある。酸分の除去は、具体的には約 500 ppm 以下まで行うことが望ましい。洗浄液としては水が通常用いられるが、必要に応じて温水で行ったり、アルカリ水溶液中で中和洗浄した後、水などで洗浄してもよい。洗浄は、例えば洗浄液中でフィルムを走行させたり、洗浄液を噴霧する等の方法により行われる。

【0034】洗浄されたフィルムは、次に乾燥を受ける前に湿润状態で延伸してもよい。延伸は乾燥前の湿润状態で行う必要があり、硫酸が多量に残っている状態や乾燥後では機械的性質向上に有効な延伸が施せない。乾燥は緊張下、定長下またはわずかに延伸しつつ、フィルムの収縮を制限して行う必要がある。もし、洗浄液（例えば水）の除去とともに収縮する傾向を有するフィルムを、何らの収縮の制限を行うことなく乾燥した場合には、ミクロに不均一な構造形成（結晶化など）が起こるためか、得られるフィルムの光線透過率が小さくなってしまふ。また、本発明の薄手フィルムの場合、機械的性質が劣るフィルムしか得られないことが多いばかりでなく、部分収縮等が起こるため厚み斑となったり、さらにはフィルムの平面性が損なわれたり、カールしてしまうこともある。収縮を制限しつつ乾燥するには、例えばテ

ンター乾燥機や金属枠に挟んでの乾燥などを利用することができる。乾燥に係る他の条件は特に制限されるものではなく、加熱気体（空気、窒素、アルゴンなど）や常温気体による方法、電気ヒータや赤外線ランプなどの輻射熱の利用法、誘電加熱法などの手段から自由に選ぶことができるが、乾燥温度は高温のほうが好ましく、320°C 以上が特に好適である。乾燥の最高温度は特に限定されるものではないが、乾燥エネルギーやポリマーの分解性を考慮すれば 500°C 以下が好ましい。

10 【0035】本発明の方法において、全工程を通してフィルムを連続的に走行させつつ製造することが好ましい実施態様の 1 つであるが、望むならば部分的に回分式に行ってもよい。また任意の工程で油剤、識別用の染料などをフィルムに付与しても差し支えない。なお、本発明において透明性の優れた、すなわち光線透過率のきわめて大きいフィルムを得るために、ドープはむろんのこと、吸湿用気体、加熱用気体、支持面体、凝固液、洗浄液、乾燥気体等のゴミやチリの含有量が可及的に少なくなるようにすることが好ましく、この点、いわゆるクリーンルームやクリーン水で本発明のフィルムを製造するのも好ましい実施態様の 1 つである。

【0036】

【発明の実施の形態】

【0037】

【実施例】以下に、実施例および参考例（PPTA）の製造例を示すが、これらの参考例および実施例は本発明を説明するものであって、本発明を限定するものではない。なお実施例中、特に規定しない場合は重量部または重量%を示す。対数粘度 η_{inh} は 98% 硫酸 100 ml にポリマー 0.2 g を溶解し、30°C で常法で測定した。ドープの粘度は、B 型粘度計を用いて 1 rpm の回転速度で測定したものである。フィルムの厚みは、静電容量式非接触厚さ計（小野測器社製、タイプ CL-230 型）を用いて、フィルムから任意に選んだ 10 点の測定点における厚みの平均値により求め、また厚み斑は（最大値－最小値）／平均値 × 100 から算出された。強伸度およびモジュラスは、定速伸長型強伸度測定機により、フィルム試料を 100 mm × 10 mm の長方形に切取り、最初のつかみ長さ 30 mm、引張り速度 30 mm/分

40 【0038】参考例（PPTA の製造）

低温溶液重合法により、次のごとく PPTA を得た。特公昭 53-43986 号公報に示された重合装置中で N-メチルピロリドン 1000 部に無水塩化リチウム 70 部を溶解し、次いでパラフェニレンジアミン 48.6 部を溶解した。8°C に冷却した後、テレフタル酸ジクロライド 91.4 部を粉末状で一度に加えた。数分後に重合反応物はチーズ状に固化したので、特公昭 53-43986 号公報記載の方法に従って重合装置より重合反応物

を排出し、直ちに 2 軸の密閉型ニーダに移し、同ニーダ中で重合反応物を微粉碎した。次に、微粉碎物をヘキシエルミキサー中に移し、ほぼ等量の水を加え、さらに粉碎した後濾過し、数回温水中で洗浄して 110℃の熱風中で乾燥した。 η_{inh} が 5.5 の淡黄色の PPTA ポリマー 95 部を得られた。なお、異なった η_{inh} のポリマーは、N-メチルピロリドンとモノマ（パラフェニレンジアミンおよびテレフタル酸ジクロライド）の比、またはノおよびモノマ間の比等を変えることによって容易に得ることができる。

【0039】実施例 1、比較例 1～2

η_{inh} が 5.3 の PPTA ポリマーを 99.6% の硫酸にポリマー濃度 12.0% で溶解し、60℃で光学異方性のあるドープを得た。このドープの粘度を常温で測定したところ、10,200 ポイズだった。製膜し易くするために、このドープを約 60℃に保ったまま、真空下に脱気した。この場合も上記と同じく光学異方性を有し、粘度は 4000 ポイズであった。タンクからフィルタを通し、ギアポンプを経てダイに到る 1.5mm の曲管を約 60℃に保ち、0.2mm×250mm のスリットを有 * 20

*するダイから、鏡面に磨いたタンタル製のベルト（3～8m/分で移動）に、表 1 に示すダイと支持面の距離（実施例 1：21mm、比較例 1：34mm）でベルトにキャストし、相対湿度約 15% の約 90℃（絶対湿度 73g（水）/kg（乾燥空気））の空気を吹付け、流延ドープを光学等方化し、ベルトとともに 5℃の水の中に導いて凝固させた。次いで、凝固フィルムをベルトから引剥がし、約 20℃の水中を走行させて洗浄した。

【0040】洗浄したフィルムを金枠に挟み、定長下に 320℃で乾燥した。ベルトの速度を変えて得られた厚みの異なるフィルムをサンプリングした結果をまとめて表 1 に示す。なお、比較例 1 のフィルムには一面に粒状の凹凸があった。

比較例 3

実施例 1 と同じ装置および方法で、ベルト速度 4m/分にしてダイより出たフィルム状のドープを 40mm の距離でベルトに接触させキャストしようとしたら、ドープが切れてキャストできなかった。

【0041】

【表 1】

	ダイと支持面の距離 mm	フィルム η_{inh}	フィルム厚み μm	フィルム厚みムラ %	光線透過率 %	強 度		伸 度		モジュラス	
						MD kg/mm ²	TD kg/mm ²	MD %	TD %	MD kg/mm ²	TD kg/mm ²
実施例 1	21	4.6	6.6	6	85	30	23	44	37	950	840
比較例 1	34	4.9	4.2	43	82	25	22	38	36	760	620

【0042】

【発明の効果】本発明のフィルムは、実施例に示したように市販のフィルムでは見られない極薄で厚み斑が少なく、高い光線透過率を有し、しかも高い強度と高いヤング率で表わされる良好な機械的性質を有している。また、これらの機械的特性のみならず、優れた電気絶縁性、耐熱性、耐油性、耐圧性、強酸以外の耐薬品性、構造の緻密性を有する。このため本発明のフィルムは、高速回転する電気機器の絶縁材料や磁気テープ、フレキシブルプリント配線基板、電線被覆材、濾過膜等に好適に

30 使用することができ、さらにもう 1 つの特徴である透明性に優れていることから、包装材料、製版材料、写真フィルム等にも有用なものである。

【0043】また、本発明のフィルムは、きわめて薄くて厚み斑が少なく、高い透明性を有し、さらに耐熱性に優れるため、コンデンサフィルムとして使用されたとき軽量で超小型でありながら、溶解したハンダ浴に直接入れてハンダ付けのできるコンデンサとなり得る。このため、有機フィルムでは例を見ないコンデンサ用フィルムとして有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 77:10